

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

LUCAS BARROS MAIA

DESENVOLVIMENTO DE ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO EM CHAMA DE BAIXO
CUSTO DEDICADO À DETERMINAÇÃO DE NA, K, E LI.

Rio de Janeiro

2017

LUCAS BARROS MAIA

**DESENVOLVIMENTO DE ESPECTRÔMETRO DE EMISSÃO EM CHAMA DE BAIXO
CUSTO DEDICADO À DETERMINAÇÃO DE NA, K E LI.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários a obtenção de grau no curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: João Alfredo Medeiros, Dr.rer.nat

Rio de Janeiro

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: Química com Atribuições Tecnológicas

Aluno: Lucas Barros Maia

Orientador: Professor João Alfredo Medeiros, DQA/IQ/UFRJ

Título do Projeto de Curso: Desenvolvimento de Espectrômetro de Emissão em Chama de
Baixo Custo Dedicado à Determinação de Na, K e Li.

BANCA EXAMINADORA

Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA/IQ/UFRJ

Raimundo Nonato Damasceno, NAB/UFF

Diego Pereira Kling, DQA/IQ/UFRJ

“If i have seen further than others, it is by standing upon the shouders of giants.”

-Sir Isaac Newton

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Maria e Carlos, pelo apoio e amor incondicional.

A minha namorada Evelyn, por estar sempre ao meu lado, independente de todas as adversidades, dando-me a força e foco necessário para superar todos os obstáculos.

Ao meu orientador João Alfredo, por todo suporte e apoio na confecção deste trabalho e também pelo convívio nestes anos da minha graduação e trabalhos juntos. Também a professora Maria Lúcia, uma das responsáveis por abrir meus olhos para a carreira que escolhi dentro do meu curso. Devo a ambos muito do meu aprendizado, bons momentos e risadas juntos.

Aos meus colegas Baruque, Giselle, Álvaro, Bianca e Julio por possibilitarem a realização deste trabalho em concomitância ao meu estágio, sem prejuízo para ambas as partes.

Aos meus colegas Antônio, Renan, Pedro, Juliana e Andrey por todo companheirismo durante o desenvolvimento deste trabalho, além da amizade durante esses anos.

A todos aqueles que indiretamente me ajudaram na realização deste trabalho.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: Desenvolvimento de Espectrômetro de Emissão em Chama de Baixo Custo Dedicado à Determinação de Na, K e Li.

ALUNO: Lucas Barros Maia

ORIENTADOR: João Alfredo Medeiros, DQA – Instituto de Química - UFRJ

A Fotometria de chama é o método analítico baseado em espectroscopia atômica mais simples, capaz de realizar uma análise quantitativa de um dado analito. Consiste em uma fonte aonde é introduzida à solução contendo cátions metálicos que são excitados e ao retornarem a estados menos energéticos liberam energia. Parte dessa energia é emitida na forma de fótons que são levados a um detector, podendo ser quantificados em função da intensidade da radiação emitida nessa transição¹. Com o advento de novas técnicas, esta teve seu uso reduzido, devido a limitações intrínsecas, limitando seu uso em laboratórios. Muitos dos equipamentos encontrados no mercado apresentam essas limitações, tais como: a impossibilidade de acompanhamento simultâneo, capacidade multielementar e em tempo real da amostra, baixa sensibilidade do detector, pouca quantidade de elementos químicos possíveis de serem analisados além de baixa flexibilidade no ajuste do método, fazendo com que a técnica se tornasse defasada quando comparada as novas técnicas que vinham surgindo. Apesar dessas limitações, a fotometria de chama continua sendo uma técnica mais barata tanto no investimento da compra quanto na operação e na manutenção de seu sistema, assim, uma otimização das características aqui citadas seria de grande interesse para a determinação de metais a baixo custo. Para tal, este trabalho visou ao acoplamento do sistema de introdução de amostra e fonte de um fotômetro de chama a um espectrômetro modular, com rede de difração e matriz de diodos como detectores, formando um espectrômetro de emissão atômica em chama para amostras contendo metais alcalinos, facilmente excitáveis na temperatura da chama, o que seria um equipamento com potencial para realizar análises de metais facilmente ionizáveis (Na, K e Li) com um custo reduzido e sensibilidade alta quando comparado a técnicas ópticas mais sofisticadas.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Isaac Newton (1643 – 1727) realizando experimentos com prisma	13
FIGURA 2. Espectro da luz visível	14
FIGURA 3. Capa do álbum da banda Pink Floyd.....	14
FIGURA 4. Pierre Bouguer (1698-1758).....	15
FIGURA 5. William Herschel (1738 - 1822)	15
FIGURA 6. William Hyde Wollaston (1766 – 1828)	16
FIGURA 7. Joseph Von Fraunhofer (1787-1826)	16
FIGURA 8. Espectroscópio de Fraunhofer	17
FIGURA 9. Alguns exemplos de espectros observados por Fraunhofer	17
FIGURA 10 A. Ilustração da figura de difração de um feixe policrômico.....	18
FIGURA 10 B. Esquema do funcionamento de um espectroscópio.....	19
FIGURA 11. John Herschel (1792-1871)	20
FIGURA 12. Henry Draper (1837-1882)	20
FIGURA 13. Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899)	22
FIGURA 14. Gustav R. Kirchhoff (1824-1887)	23
FIGURA 15. Espectroscópio de Bunsen e Kirchhoff	23
FIGURA 16. Sir Joseph Norman Lockyer (1836-1920)	25
FIGURA 17. Anders Ångström (1814 – 1874)	25
FIGURA 18. Jean-Baptiste-Joseph Fourier (1768 – 1830)	26
FIGURA 19. Ernest Rutherford (1871-1937)	26
FIGURA 20. Max Karl Ernest Ludwig Plank (1858-1947)	27
FIGURA 21. Albert Einstein (1879-1955)	27
FIGURA 22. Louis-Victor Pierre Raymond	29
FIGURA 23. Transições eletrônicas $nS \rightarrow nP$	34
FIGURA 24. Espectro de Emissão (a) e Absorção (b) de sódio na faixa do visível	35
FIGURA 25. Espectro de emissão de elementos diversos.....	36
FIGURA 26. Esquema da obtenção de um espectro a partir da luz solar.....	36
FIGURA 27. Exemplo de espectro de emissão de um espectrofotômetro (oceanoptics).....	37
FIGURA 28. Ilustração dos componentes de um fotômetro de chama	38
FIGURA 29. Fotômetro de chama Digimed DM-62	42
FIGURA 30. Espectrofotômetro Stellarnet Blue Wave	43

FIGURA 31. Cabo de fibra óptica e peça de adaptação ao fotômetro	44
FIGURA 32. Junção do Fotômetro de chama ao espectrofotômetro Stellarnet Blue Wave....	44
FIGURA 33. Curva analítica de Na por fotometria de chama.....	48
FIGURA 34. Curva analítica de K por fotometria de chama	48
FIGURA 35. Curva analítica de Li por fotometria de chama	48
FIGURA 36. Curva analítica de Na por espectrometria de chama.....	49
FIGURA 37. Curva analítica de K por espectrometria de chama	49
FIGURA 38. Curva analítica de Li por espectrometria de chama.....	49
FIGURA 39. Curva analítica de Na por espectrometria de chama.(Na.≥.10.mg.L ⁻¹).....	50
FIGURA 40. Espectro da leitura da amostra controle pelo Espectrômetro de chama.....	51

INDICE DE TABELAS

TABELA 1. Comprimentos de onda e frequência de cores de radiação eletromagnética.....	14
TABELA 2. Comprimentos de onda das linhas de Kirchhoff	19
TABELA 3. Propriedades de queima de misturas gasosas.....	38
TABELA 4. Especificações do fotômetro de chama DigimedDM-62.....	42
TABELA 5. Especificações do espectrofotômetro Stellarnet Blue Wave	43
TABELA 6. Concentrações esperadas das soluções analisadas.....	45
TABELA 7. Medições das curvas de calibração de Na, K e Li por ambas as técnicas	47
TABELA 8. Limites de detecção e quantificação de Na, K e Li para ambas as técnicas	50
TABELA 9. Curva analítica de Na espectrometria de chama ($\text{Na} > 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	50
TABELA 10. Resultados obtidos a partir da análise das amostras e solução controle	51
TABELA 11. Resultados obtidos a partir da leitura de uma amostra controle	52

ÍNDICE DE SÍMBOLOS

c – Velocidade da luz

d – Distância entre as fendas

e – Carga do elétron

E – Energia

F_C – Força centrípeta

F_{El} – Força de Coulomb

h – Constante de Plank

\hbar – Constante de Plank dividido por 2π

K – Constante

k – Constante de Boltzmann

m – Máximos de difração

m_e – Massa do elétron

Θ – Ângulos formados entre os máximos de difração em relação ao eixo central

p – *Momentum*

p_e – *Momentum* do elétron

r – Raio da orbita dos elétrons

T – Temperatura

v – Velocidade do elétron

λ – Comprimento de onda

λ_e – Comprimento de onda do elétron

ν – Frequência

ÍNDICE DE SIGLAS

a – Inclinação da curva

AAS – *Atomic Absortion Spectroscopy* (Espectroscopia de Absorção Atômica)

Ba – Bário

C – Coulombs

Ca – Cálcio

CCD – charge coupled device

DP – Desvio padrão

EIVTF – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

ergs – Unidade de energia

eV – Elétron Volts

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

H₂ – Molécula de hidrogênio

ICP – *Inductively coupled plasma* (plasma indutivamente acoplado)

J – Joules

K – Potássio

LAM – Laboratório de Análise Ambiental e Mineral

LD – Limite de detecção

Li – Lítio

LQ – Limite de quantificação

m – Metros

N – Newtons

Na – Sódio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Linha do tempo.....	13
1.1.1 O Espectro da Luz	13
1.1.2 Leis de Kirchhoff	24
1.1.3 A Origem das Linhas Espectrais: átomos e luz.....	26
1.1.4 Quantização	28
1.1.5 Níveis de Energia do Hidrogênio	30
1.2 Aplicação.....	34
1.3 Comparações dos métodos espectrofotométricos atuais	37
1.4 Apresentação do problema	39
 2. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	 40
2.1 Objetivo Geral	40
2.2 Objetivos Específicos	40
 3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	 41
3.1 Equipamentos	41
3.2 Amostra	45
3.3 Método	45
3.3.1 Parâmetros do Fotômetro de chama	46
3.3.2 Parâmetros do Espectrofotômetro	46
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 47
4.1 Calibrações.....	47
4.2 Limites de detecção e quantificação.....	50
4.3 Determinação de sódio em amostras de água.....	51
4.4 Discussão.....	52
 5. CONCLUSÕES	 53
 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 54

1 INTRODUÇÃO

1.1 Linha do tempo

1.1.1 O Espectro da Luz

O termo espectroscopia é utilizado para definir os métodos de análise físico-químico em que as propriedades de transmissão, absorção, reflexão ou emissão de ondas eletromagnéticas são utilizadas para obtenção de informações de uma dada amostra².

Embora seu verdadeiro significado seja uma descoberta recente na história da humanidade sua presença já era observada por nossos antepassados ao olhar o céu estrelado ou até mesmo um arco-íris. Foi apenas em 1665 que Sir Isaac Newton mostrou que a luz branca do sol pode ser repartida em uma série contínua de cores (**Figura 1**), introduzindo a palavra espectro para descrever o fenômeno observado³.



Figura 1. Isaac Newton (1643 – 1727) realizando experimentos com prisma

Fonte: <https://simple-truth.com/sir-issac-newtons-simple-truth/>

Sir Isaac Newton concluiu ao estudar tal decomposição que a luz branca é uma mistura de diferentes "raios luminosos", refratados em ângulos ligeiramente diferentes, produzindo assim cada um uma cor espectral diferente, publicando em 1672 seu primeiro livro sobre luz e cor³.

A cor é a tradução que nosso cérebro dá a frequência da luz que nossos olhos detectam, diferindo entre si porque a resposta se dá de forma diferente a cada frequência. Apenas uma estreita faixa de frequências (e, conseqüentemente de comprimentos de onda), é interpretada pelo cérebro do ser humano, constituindo-se no espectro da luz visível. Esta faixa

de luz visível se estende entre as frequências maiores que a do infravermelho e menores que a do ultravioleta e entre comprimentos de onda menores que 750nm e maiores que 200nm⁴, como pode ser observado na **Figura 2** e na **Tabela 1**:

Tabela 1. Comprimentos de onda e frequência de cores de radiação eletromagnética.

Cor	Frequência (v)	Comprimento de onda (λ)
Violeta	668–789 THz	380–450 nm
Azul	606–668 THz	450–495 nm
Verde	526–606 THz	495–570 nm
Amarelo	508–526 THz	570–590 nm
Laranja	484–508 THz	590–620 nm
Vermelho	400–484 THz	620–750 nm

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_vis%C3%ADvel

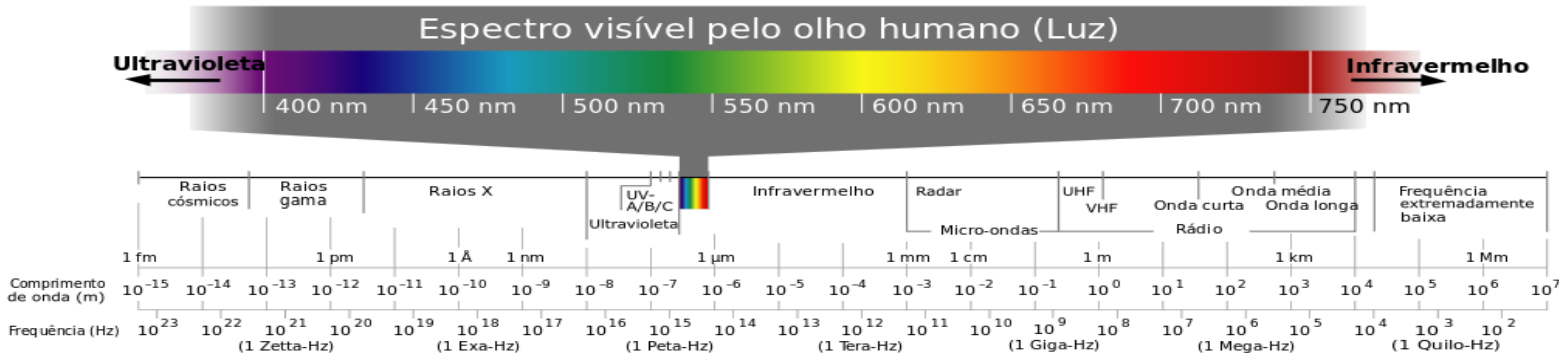


Figura 2. Espectro de luz visível.

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectro_vis%C3%ADvel#/media/File:Espectro_eletromagnetico-pt.svg

Sir Isaac Newton utilizou-se de uma superfície contendo um pequeno orifício por onde um feixe de luz era orientado a um prisma de vidro; uma vez dispersado o feixe, era possível se observar o espectro formado em uma tela.

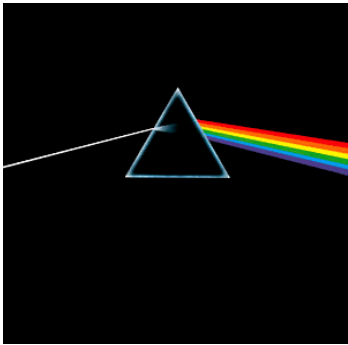


Figura 3.Capa do álbum “the dark side of the moon” da banda Pink Floyd.

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/The_Dark_Side_of_the_Moon#/media/File:Dark_Side_of_the_Moon.png

Este experimento é considerado o marco inicial da espectroscopia². Tamanho é o impacto desta descoberta que sua influência nos atinge até hoje, sendo talvez o experimento mais famoso na área de óptica, com diversas implicações até nas artes (**figura 3**).



Figura 4. Pierre Bouguer (1698-1758)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Pierre_Bouguer#/media/File:Pierre_Bouguer_-_Jean-Baptiste_Perronneau.jpg

Bouguer (**Figura 4**) foi um cientista francês nascido em La Croisie. Entre as diversas contribuições, Bouguer é considerado um dos fundadores da fotometria, campo da óptica dedicado a estudar propriedades da luz. Propôs o Método de Bouguer para obter por extrapolação o valor da constante solar fora da atmosfera, com base no valor obtido no solo. Esteve no Peru (1735) para medir o grau do meridiano no equador. As visões dele na intensidade de luz despertaram-lhe os fundamentos da fotometria. Tornou-se membro da Académie des Sciences (1731) e escreveu uma importante obra, Tratado de óptica sobre a gradação da luz (1729), que deu origem a fotometria, e morreu em Paris⁵.



Figura 5. William Herschel (1738 - 1822)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/William_Herschel#/media/File:William_Herschel01.jpg

W. Herschel (**Figura 5**), interessou-se por astronomia em 1773 quando construiu seus primeiros telescópios ao polir espelhos com a ajuda de sua irmã Caroline. Descobriu em 13 de março de 1781 um novo planeta no céu, batizando-o de Georgium Sidus (Conhecido hoje como Urano). Em 1800 W. Herschel estudou os efeitos térmicos em diferentes regiões do espectro utilizando um termômetro para verificar que a região acima da cor vermelha fornecia grande potência calorífica. A região do Infravermelho do espectro tinha sido descoberta⁶.



Figura 6. William Hyde Wollaston (1766 – 1828)

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/06/William_Hyde_Wollaston.jpg

William Hyde Wollaston (**Figura 6**), médico e físico inglês, a fim de testar pureza de óleos e outras substâncias em 1802, usava o índice de refração da luz, atravessando-a pelo objeto de estudo. Observou que ao passar a luz solar por uma fenda e posteriormente por um prisma surgiam linhas escuras no espectro e interpretou erroneamente como o limite das cores³. Suas observações das linhas escuras do espectro solar que conduziram à descoberta dos elementos químicos do sol. Wollaston também se notabilizou por seus trabalhos sobre dispositivos ópticos⁷.



Figura 7. Joseph Von Fraunhofer (1787-1826)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Joseph_von_Fraunhofer#/media/File:Fraunhofer_2.jpg

O alemão Joseph Von Fraunhofer (**Figura 7**) realizou importantes contribuições no desenvolvimento de instrumental óptico e nos processos de fabricação de vidros e lentes objetivas. Fabricante de lentes, prismas, microscópios e telescópios e inventor do espectroscópio já havia contado até 1820, 574 linhas escuras no espectro solar, denominadas linhas de Fraunhofer, utilizando-se dessas linhas na calibração de seus equipamentos. Ele aperfeiçoou os dispositivos passando usar uma fenda iluminada como fonte luminosa, uma lente colimadora antes do prisma, e uma luneta ocular para observar o espectro⁸ (**Figura 8**).

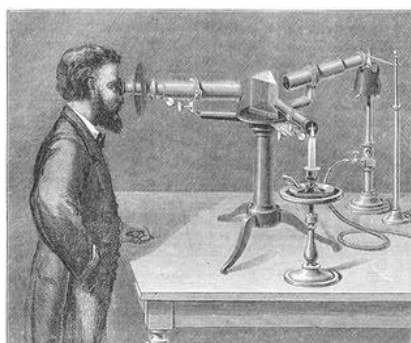


Figura 8. Espectroscópio de Fraunhofer

Fonte: <https://sites.google.com/site/electricalia/0125espectroscopio>

Fraunhofer batizou 324 linhas com letras maiúsculas (A, B, C...) devido à alta intensidade, enquanto que as menos intensas se batizaram com letras minúsculas (a, b, c...), começando no vermelho. Ele também observou linhas nos espectros das estrelas Sírius, Castor, Pollux, Capella, Beltegeuse e Procyon³ (**Figura 9**).

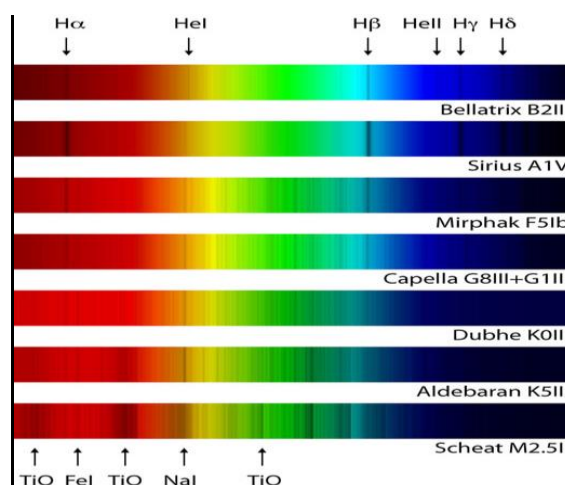


Figura 9. Alguns exemplos de espectros observados por Fraunhofer.

Fonte: <http://www.scienceinschool.org/pt/content/acampando-debaixo-das-estrelas-%E2%80%93-o-acantonamento-de-astronomia-do-eso-2013>

Em 1821 construiu as primeiras redes de difração com as quais mediu os comprimentos de onda de cores específicas e das linhas escuras do espectro solar ao realizar uma varredura com o telescópio.

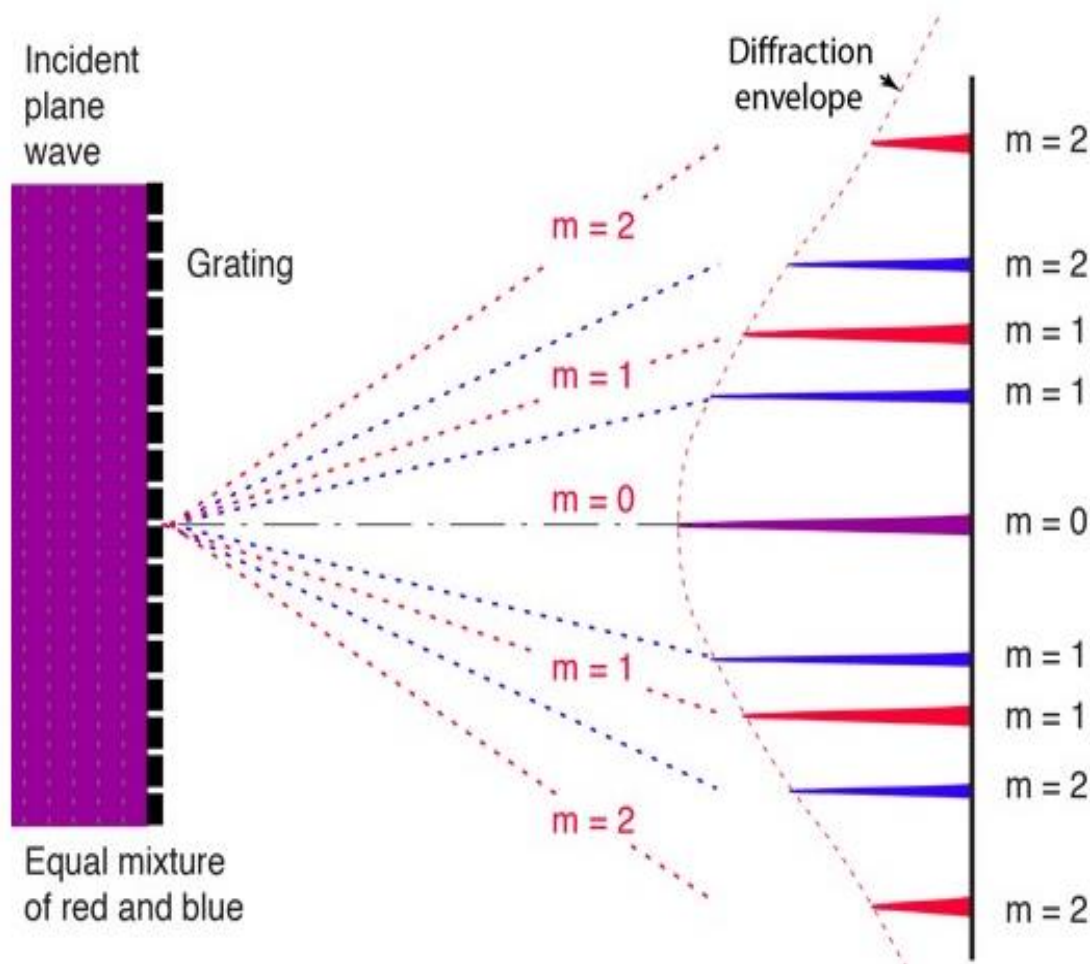


Figura 10a. Ilustração da figura de difração de um feixe policromático

Fonte: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/grating.html>

Acima é apresentada a ilustração da figura de difração obtida ao se passar um feixe de luz policromada em uma rede de difração (**Figura 10a**). Em um dado meio, cada comprimento de onda possui um índice de refração específico, podendo assim ser desenvolvido um método (**Figura 10b**) capaz de determinar o comprimento de onda estudado correlacionando os ângulos de desvio (" θ ") formados por um dado feixe incidente em um dos máximos de difração ($m=1,2,\dots$) em relação ao eixo $m=0$ a partir da **Equação 1**. Para tal, basta atravessar o feixe de luz a ser estudado por uma rede de difração registrando em que ângulos se observam cada máximo de intensidade.

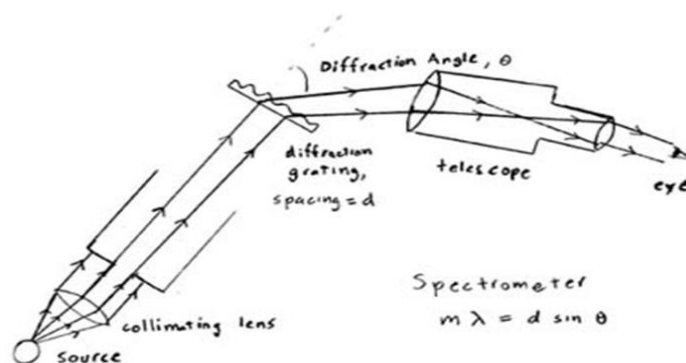


Figura 10b. Esquema do funcionamento de um espectroscópio

Fonte: <http://www.u.arizona.edu/~kennelly/finaldraft.htm>

$$d \sin \theta = m \lambda$$

Equação 1

Onde;

d = distância entre as fendas

θ = Ângulo entre o telescópio e a fenda

λ = Comprimento de onda da luz da fonte

m = Máximos de difração

Fraunhofer é considerado fundador da indústria óptica alemã⁹.

Como veremos a seguir, 40 anos depois as linhas foram identificadas por Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887) como o apresentado na **Tabela 2**:

Tabela 2. Comprimentos de onda das linhas de Kirchhoff¹.

Linha	$\lambda(\text{\AA})$	Elemento	Cor
A	7594	Oxigênio	Vermelho
B	6867	Oxigênio	Amarelo
C	6563	Hidrogênio, H_{α}	
D1	5896	Sódio	
D2	5890	Sódio	
D3	5876	Hélio	
E	5270	Ferro e Cálcio	
b1	5184	Magnésio	Verde
F	4861	Hidrogênio, H_{β}	
G	4308	Ferro (e Cálcio)	Azul
H	3968	Cálcio	
K	3934	Cálcio	Violeta

Fonte: <http://astro.if.ufrgs.br/rad/espec/espec.htm>



Figura 11. John Herschel (1792-1871)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/John_Herschel

John Herschel (**Figura 11**), filho de William Herschel, graduou-se em Cambridge em 1813. Publicou em 1824 um catálogo das observações estelares, em colaboração com James South. Descobriu em 1819 a capacidade do hipossulfito (Tiosulfato) de sódio como solvente de sais de prata, utilizando-o como agente fixador na fotografia. Desenvolveu um processo que permitia revelar fotografias em papel e posteriormente estendeu suas pesquisas para as áreas de atuação de seu pai na região do infravermelho, descobrindo em 1840 a existência das linhas de Fraunhofer nessa região¹⁰.

Suas descobertas foram fundamentais para o desenvolvimento do espectrógrafo, equipamento similar ao espectroscópio ao qual o espectro é revelado sobre um filme tendo como principal vantagem poder se registrar o espectro que antes só podia ser observado. Este equipamento é o precursor dos espectrômetros atuais que, de modo geral, registram seus resultados enviando o sinal a um detector dispositivo de carga acoplada (CCD) para registro efetuado em computadores.



Figura 12. Henry Draper (1837-1882)

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Henry_Draper#/media/File:Henry_Draper2.jpg

Em 1856, Meyerstein desenvolveu o primeiro espectroscópio moderno de prismas. O termo espectrógrafo foi utilizado pela primeira vez em 1876 por Henry Draper (**Figura 12**), durante seus registros da estrela veja, sendo a ele atribuída sua invenção¹¹.

1853 - A. Beer: relação entre absorção da luz e a concentração do meio.

Em 1853, August Beer (1825-1863) observou a relação existente entre a transmissão da luz e a concentração de uma espécie por um meio onde passa um feixe monocromático, dada pela absorção da luz pelo soluto, levando a um decaimento exponencial da intensidade, expressa pela **Equação 2**¹²:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kc} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

I = Intensidade da luz transmitida

I_0 = Intensidade da luz incidente

k = Constante denominada coeficiente de absorção

c = Concentração do meio absorvente

Em 1760, Lambert observou a relação entre a transmissão da luz e a espessura da camada do meio absorvente atravessando um feixe de luz monocromática por um meio transparente homogêneo, constatando que cada camada absorvia igualmente a fração de luz que a atravessava, independente da intensidade da luz incidida, levando a um decaimento da intensidade da luz em função do aumento da espessura do meio, expressa pela **Equação 3**¹²:

$$I = I_0 \cdot 10^{-xI} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

I = Intensidade da luz transmitida

I_0 = Intensidade da luz incidente

x = coeficiente de absorção, depende do meio absorvente empregado

I = Espessura do meio absorvente

As leis de Lambert e Beer são o fundamento da espectrofotometria demonstrando que a quantidade de luz absorvida ou transmitida por uma determinada solução depende da concentração do soluto (c) e da espessura da solução (l). A lei de Lambert-Beer pode ser expressa matematicamente pela **Equação 4**¹²:

$$T = e^{-a.l.C}$$

Equação 4

Onde:

T = Transmitância

e = Logaritmo Natural de Euler

a = Constante

l = Espessura da solução

c = Concentração da solução (cor)

Convertendo a equação para forma logarítmica da Equação:

$$-\ln T = a \cdot l \cdot c$$

Equação 5

Sendo possível obter-se uma curva analítica correlacionando as variáveis linearmente.



Figura 13. Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (1811-1899)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Robert_Bunsen#/media/File:Bunsen_Robert.jpg

O químico alemão Robert Wilhelm Eberhard Bunsen (**Figura 13**) inventou em 1856 o bico de gás posteriormente denominado bico de Bunsen. Uma vez que sua chama possuía a vantagem de ser incolor, ao se colocar sobre a chama um elemento químico por vezes se observavam cores, que só podiam ser oriundas destes elementos¹³.



Figura 14. Gustav R. Kirchhoff (1824-1887)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Gustav_Kirchhoff#/media/File:Gustav_Robert_Kirchhoff.jpg

O físico Gustav Robert Kirchhoff (**Figura 14**) reconhecido pelas contribuições na teoria de circuitos elétricos além da compreensão do fenômeno da emissão térmica, também contribuiu significativamente na área de óptica. Seus estudos sobre a radiação térmica o levaram a propor a lei de Kirchhoff em 1859. Suas descobertas foram fundamentais na formulação da teoria quântica proposta por Max Planck, no início do século XX¹⁴.

Kirchhoff era colaborador de Bunsen e sugeriu que as cores seriam mais bem distinguidas se fossem passadas por um prisma. Ao colocar o prisma na frente de um conjunto de lentes puderam identificar os elementos químicos a partir das linhas observadas, mostrando em 1859 que os elementos possuíam linhas características³. As linhas observadas eram brilhantes, enquanto que as linhas de Fraunhofer eram escuras.

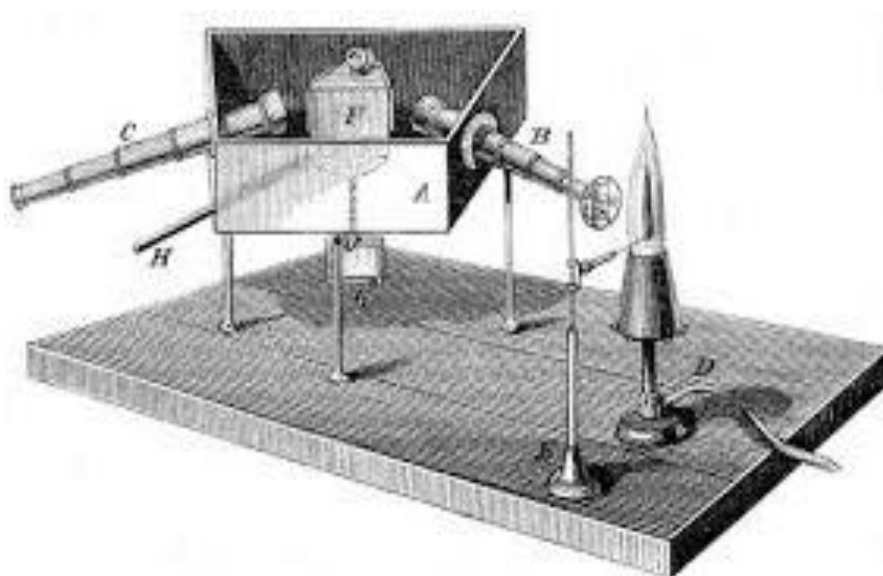


Figura 15. Espectroscópio de Bunsen e Kirchhoff

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Gustav_Kirchhoff

A fim de confirmar que as linhas escuras D descobertas por Fraunhofer eram linhas de sódio, Kirchhoff passou a luz do sol através de uma chama de sódio na expectativa de que as linhas de sódio preenchessem as linhas escuras do sol. Observou que as linhas D ficavam ainda mais escuras, para sua surpresa. Decidiu substituir a fonte de luz por um sólido quente em vez da luz solar, passando observar as mesmas linhas escuras do sol na posição das linhas do sódio. Ele concluiu então que o sol era um gás ou sólido quente, envolto por um gás mais frio, sendo estas camadas mais frias as responsáveis pela produção das linhas escuras do sol.

Ao comparar os espectros, descobriu linhas de Mg, Ca, Cr, Co, Zn, Ba e Ni no Sol³. Ele e Bunsen inventaram um novo espectroscópio (**Figura 15**), para observar as linhas espectrais dos vapores químicos. Descobriram os elementos Cs e Rb analisando o espectro solar e explicando as linhas de Fraunhofer³.

1.1.2 Leis de Kirchhoff

- Um corpo quente opaco, sólido, líquido ou gasoso, emite um espectro contínuo.
- Um gás transparente produz um espectro de linhas de emissão. O número e a posição destas linhas são característicos dos elementos químicos presentes no gás.
- Se um espectro contínuo passar por um gás a temperatura mais baixa, o gás frio causa a presença de linhas escuras (de absorção). O número e a posição destas linhas são dependentes dos elementos químicos presentes no gás.

É importante ressaltar que a denominação "linhas escuras" não significa ausência de luz, apenas a redução da intensidade da luz naquela região. O gás mais frio absorve mais radiação que emite, gerando estas linhas. No equilíbrio, toda radiação absorvida é reemitida em todas as direções, causando um decréscimo no fluxo na direção da fonte. Se não estiver no equilíbrio, o gás aquece³.

A partir de 1860, a observação dos espectros estelares tomou impulso. Em 1862, o astrônomo sueco Anders Jonas Ångström (1814-1874), aumentando a precisão de medida do comprimento de onda, identificou as linhas de hidrogênio no Sol, que já havia sido identificada em 1766 pelo físico e químico inglês Henry Cavendish (1731-1810)³.

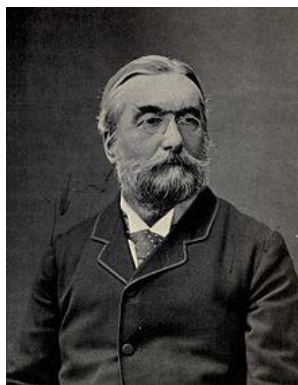


Figura 16. Sir Joseph Norman Lockyer (1836-1920)

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Norman_Lockyer#/media/File:Picture_of_Norman_Lockyer.jpg

O astrônomo inglês Sir Joseph Norman Lockyer (**Figura 16**) descobriu em 1868 uma linha ainda não explicada na parte amarela a 5875 \AA , no espectro do sol, identificando assim um novo elemento químico, o Hélio (do grego helios, sol). Foi fundador do periódico Nature e foi seu editor por 50 anos³.

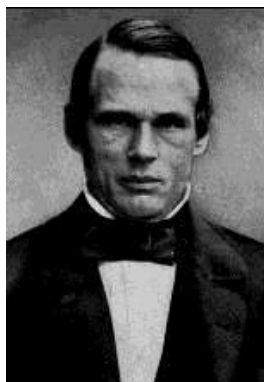


Figura 17. Anders Ångström (1814 – 1874)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Anders_Jonas_%C3%85ngstr%C3%B6m

Anders Ångström (**Figura 17**) é considerado um dos pais da espectroscopia, o físico, matemático e astrônomo formado na Universidade de Uppsala, instituição de que foi reitor em 1870 e 1871 foi o primeiro a examinar o espectro da aurora boreal, complementando os estudos de Kirchhoff no espectro solar¹⁵.

É homenageado pela unidade de medida Ångström (\AA) que equivale $0,1 \text{ nm}$ além de descobrir a relação entre as linhas de Fraunhofer no espectro solar e as discontinuidades no espectro solar e as discontinuidades nos espectros de gases aquecidos¹⁵.



Figura 18. Jean-Baptiste-Joseph Fourier (1768 – 1830)

Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Jean-Baptiste_Joseph_Fourier#/media/File:Joseph_Fourier.jpg

Jean-Baptiste-Joseph Fourier (**Figura 18**) foi matemático, ficou famoso por seus estudos matemáticos. Através de seu trabalho foi possível utilizar as transformadas de Fourier na descrição de funções periódicas geradas pelo interferômetro de Michaelson associando a sistemas de computação, permitindo o nascimento da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (EIVTF)¹⁶.

1.1.3 A Origem das Linhas Espectrais: átomos e luz

As bases da compreensão da formação dos espectros começou a ser estabelecida no início do século XX à medida que se começou a se aprender mais sobre a estrutura dos átomos bem como da natureza da luz³.

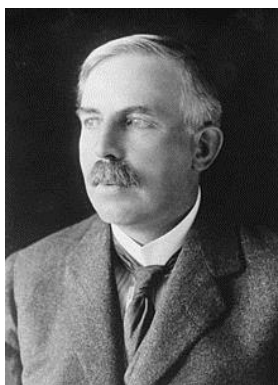


Figura 19. Ernest Rutherford (1871-1937)

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Ernest_Rutherford#/media/File:Ernest_Rutherford_LOC.jpg

O físico neozelandês, naturalizado britânico, Ernest Rutherford (**Figura 19**), observou que átomos são compostos de um pequeno núcleo que possuía carga elétrica positiva, rodeado por uma nuvem de elétrons ao bombardear folhas de ouro com partículas alfa e observar que uma em cada vinte mil partículas incidentes eram refletidas mesma direção de incidência³.

Essa ideia esbarrava no problema de que os elétrons não poderiam estar parados ao redor deste núcleo, pois a atração devido às forças de Coulomb. Rutherford propôs que estes elétrons deveriam então estar girando ao redor do núcleo em órbitas circulares, porém, isso não resolveria o problema da estabilidade do átomo, pois cargas elétricas aceleradas emitem energia e essa perda de energia reduziria a circunferência da trajetória acarretando em um colapso atômico que emitiria radiação em todos os comprimentos de onda e tornariam os átomos instáveis.

Uma vez que os átomos observados na natureza são estáveis, esse modelo torna-se insatisfatório. Além disso, através de estudos de espectros de emissão eram conhecidos os comprimentos de onda emitidos específicos de cada elemento³. A observação desses dados levou a suspeita de que as leis da mecânica clássica não se aplicavam em corpos microscópicos assim como se aplicavam a corpos macroscópicos, proporcionando o surgimento da mecânica quântica³.



Figura 20. Max Karl Ernest Ludwig Planck (1858-1947)

Fonte: https://en.wikipedia.org/wiki/Max_Planck#/media/File:Max_Planck_1933.jpg

O físico alemão Max Karl Ernest Ludwig Planck (**Figura 20**) desenvolveu o modelo de quantização da luz em 1900, segundo o qual a matéria emite a luz em pacotes de energia a qual denominou *quanta*³.

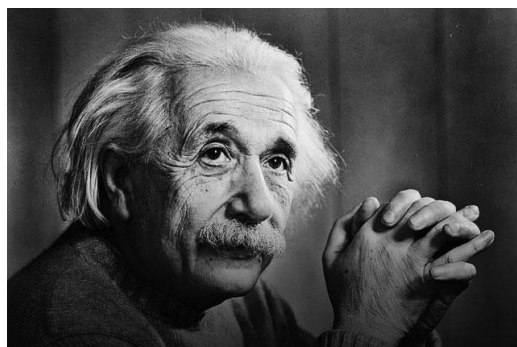


Figura 21. Albert Einstein (1879-1955)

Fonte: <http://www.ahistoria.com.br/wp-content/uploads/einstein5.jpg>

Em 1905, Albert Einstein (**Figura 21**) publicou diversos artigos, dentre eles um estudo sobre a eletrodinâmica dos corpos em movimento, aonde propôs o princípio da relatividade. Neste mesmo ano em outro artigo, ofereceu uma explicação para as observações de Hertz e de Lennard sobre o efeito fotoelétrico, propondo que a quantização da energia usada por Planck no corpo negro se tratava de uma característica universal da luz, usando a ideia da quantização ao estudar o efeito fotoelétrico admitindo que cada *quantum* de luz (fóton) tem uma energia "E" dada pela **Equação 6**¹³:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \textbf{Equação 6}$$

Onde:

h é a constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$);

c é a velocidade da luz ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$);

Embora átomos isolados emitam em comprimentos de onda discretos, átomos ao interagirem entre si têm seus comprimentos de onda deslocados por efeito Doppler uma vez que cada um possui velocidades distintas. Nesse efeito, há um deslocamento na frequência da radiação em função da variação da posição da fonte para um dado observador e uma vez que átomos em um gás possuem liberdade de se deslocar em elevadas velocidades em todas as direções, para um observador estacionário em um dado intervalo de tempo haverá átomos que estarão se aproximando e outros que estarão se afastando em diferentes velocidades, fazendo assim que a linha espectral observada seja uma gaussiana gerada pela superposição de todas as linhas geradas. Quando a interação é mais intensa, como em um sólido, líquido ou gás opaco, as linhas são tão alargadas que produzem um contínuo térmico³.

1.1.4 Quantização

Uma vez que a cor emitida por um corpo aquecido é dependente de sua temperatura, conclui-se que sua frequência e comprimento de onda estão associados à energia absorvida pelo corpo durante este aquecimento¹⁷. Na física clássica, as ondas eletromagnéticas são tratadas como osciladores harmônicos em todas as frequências possíveis com energia kT (aonde k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta do corpo) independente de sua frequência, contrariando a observação experimental de que corpos que emitiam radiação

na faixa do azul eram mais quentes que corpos que emitiam na região do vermelho. Em frequências baixas a abordagem clássica funciona bem, mas nas frequências mais altas ocorre um acentuado aumento da energia, acarretando em que corpos frios deveriam irradiar tanto no visível quanto no Ultra Violeta, fazendo-os brilhar no escuro à temperatura ambiente. Tal resultado absurdo ficou conhecido como "catástrofe do Ultra Violeta", colocando em cheque a física clássica e só teve sua resolução iniciada em 1900 pelo físico alemão Max Planck que descobriu que poderia explicar os resultados encontrados utilizando nos osciladores, energias com valores discretos que não poderiam ser arbitrariamente variados, indo diretamente de encontro com a ideia da física clássica de que qualquer oscilador poderia ter qualquer valor de energia associada com valor kT . Esta limitação de energia dos osciladores se denominou "quantização de energia" e as energias permitidas nesses osciladores teriam seu valores proporcionais a $h\nu$, sendo expressas pela **Equação 7**¹⁸:

$$E = n h \nu \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots) \quad \text{Equação 7}$$

Onde;

h é a constante de Planck e ν é a frequência.



Figura 22. Louis-Victor Pierre Raymond (1892-1987)

Fonte: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d2/Broglie_Big.jpg

O físico francês Louis-Victor Pierre Raymond (**Figura 22**), em sua tese de doutorado em 1924 mostrou que o momentum de cada fóton (ou qualquer partícula) é dado por³:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c} \quad \text{Equação 8}$$

Também propôs que elétrons em um átomo ocupam apenas níveis quantizados, que foi posteriormente melhor compreendido pela mecânica quântica pelo físico austríaco Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger (1887-1961)³.

1.1.5 Níveis de Energia do Hidrogênio

Ao seguir o físico dinamarquês Niels Henrik Bohr (1855-1962), de Broglie assumiu que as orbitas dos elétrons seriam quantizadas possuindo assim um número inteiro de comprimento de onda³:

$$2\pi r = n\lambda_e \quad \text{Equação 9}$$

Onde;

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Nessas órbitas descritas pela **Equação 9**, os elétrons não emitem radiação.

Pela lei de Coulomb, a força elétrica obtida da atração entre próton e elétron é dada pela **Equação 10**:

$$F_{El} = \frac{Ke^2}{r^2} \quad \text{Equação 10}$$

Onde;

$$K = 1 \text{ ou } 9 \cdot 10^9 \text{ Nm}^2\text{C}^{-2}$$

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ou } 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$$

Respectivamente nos sistemas CGS e MKS.

A força centrípeta sobre o elétron é dada pela **Equação 11**:

$$F_c = \frac{m_e v^2}{r} \quad \text{Equação 11}$$

Uma vez que a força centrípeta sobre o elétron é gerada pela força elétrica, obtemos a **Equação 12**:

$$F_c = F_{El} \quad \textbf{Equação 12}$$

$$\frac{Ke^2}{r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

$$v = \left(\frac{Ke^2}{m_e r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ou seja:

$$p_e = m_e v = \left(\frac{m_e Ke^2}{r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Obtém-se a partir da equação de Broglie (**Equação 8**) o momentum de cada elétron, dado por:

$$p_e = \frac{h}{\lambda_e}$$

$$\lambda_e = \frac{h}{p_e} \quad \textbf{Equação 13}$$

Uma vez que a órbita contém um número n inteiro de comprimentos de onda (**Equação 9**), ao aplicar na **Equação 13**, temos:

$$2\pi r = n\lambda_e = \frac{nh}{p_e} = nh \left(\frac{r}{m_e Ke^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \textbf{Equação 14}$$

Logo, obtem-se que o raio da órbita é dado pela **Equação 14**:

$$r = n\hbar \cdot \left(\frac{r}{m_e Ke^2} \right)^{1/2} \quad \textbf{Equação 15}$$

Onde:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

Ao se elevar ao quadrado a **Equação 15**, temos;

$$r^2 = \frac{n^2 \hbar^2 r}{m_e K e^2} \quad \text{Equação 16}$$

Ao dividir a Equação 16 por r , chegamos ao raio de Bohr:

$$r = \frac{n^2 \hbar^2}{m_e K e^2}$$

Uma vez que a energia total é dada por:

$$E = \frac{m_e v^2}{2} - \frac{c}{r} = -\frac{K e^2}{2r} = -\frac{K e^2 m_e K e^2}{2n^2 \hbar^2}$$

Logo:

$$E = -\frac{m_e K^2 E^4}{2n^2 \hbar^2} = -2,18 \times 10^{-11} \frac{\text{ergs}}{n^2} = 13,6 \frac{\text{eV}}{n^2}$$

A energia adquirida por um elétron ao ser acelerado através de uma diferença de potencial de um volt é denominado 1 elétron volt (eV).

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ ergs}$$

Admite-se que os níveis de energia do hidrogênio são quantizados, uma vez que n só assume números inteiros. Importante ressaltar que essa teoria só fornece resultados corretos para o hidrogênio, para outros elementos faz-se necessário o uso da mecânica quântica de

Schrödinger. Por conservação de energia, quando ocorre a transição de energia em um átomo de um estado de energia maior (n_1) para um estado de energia menor (n_2), ocorre emissão de um fóton com energia:

$$E_{\text{Fóton}} = E_{(n_1)} - E_{(n_2)} \quad \textbf{Equação 17}$$

e;

$$E_{\text{Fóton}} = h\nu = hc/\lambda$$

Dessa forma, para satisfazer a quantização (**Equação 17**), os átomos de hidrogênio podem emitir fótons apenas com energias:

$$h\nu = E_{(n_1)} - E_{(n_2)} = 13,6 \text{ eV} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Em termos do comprimento de onda:

$$\frac{1}{\lambda} = \left(13,6 \frac{\text{eV}}{hc} \right) \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = \left(\frac{1}{912\text{\AA}} \right) \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

O físico e matemático suíço Johann Jakob Balmer já havia descrito empiricamente essa equação acima para $n_1 = 2$. Essas linhas estão na faixa do visível e são conhecidas como linhas de Balmer.

$$E_n \rightarrow E_2$$

Enquanto que para $n_1 = 1$ temos a série de Lyman que se encontra na faixa do ultravioleta.

$$E_n \rightarrow E_1$$

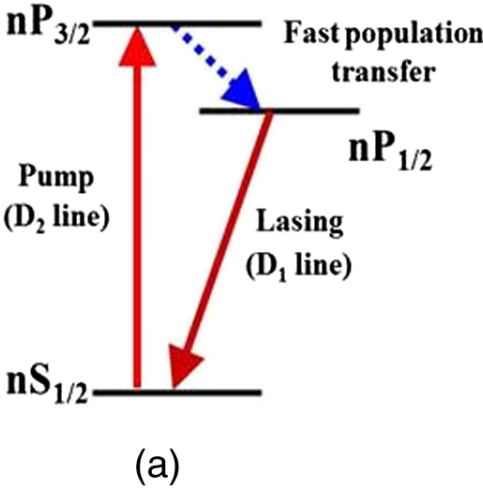
Conclui-se então que para o caso do átomo hidrogenóide as transições de energia associadas a seus estados só podem ocorrer em energias específicas tanto no processo de absorção quanto de emissão, logo, a detecção de uma linha espectral com o comprimento de onda específico de uma transição prevista pela equação acima constitui uma evidência forte da presença de hidrogênio. Em átomos com mais de um elétron faz-se necessário utilizar o princípio da exclusão de Pauli, pois, uma vez que os elétrons são férmions, não podem ocupar

o mesmo estado quântico com o mesmo spin³. A previsão das transições é dada por regras que definem as mais esperadas, levando em conta a existência, ou não, de superposição espacial das funções de onda dos níveis de energia envolvidos nas transições. Quando ocorre a conservação do momento angular total do sistema, a transição é considerada permitida. Além destas, existem outras transições matematicamente possíveis, mas que são consideradas proibidas porque, nas condições terrestres, antes que a probabilidade permita a ocorrência de uma transição proibida, uma colisão com outro átomo ou molécula ocorrerá e a transferência de energia decorrente da colisão inviabiliza a transição. Já no meio interestelar os espaçamento entre átomos é ordens de grandeza maior, estas transições ocorrem devido à raridade entre as colisões, sendo de fundamental importância no estudo da astronomia³.

A matemática que descreve as transições de átomos não hidrogenóides é complexa e extensa, a descrição matemática aprofundada deste assunto não é vista como prioridade deste trabalho. Porém, a natureza de outras transições é de fundamental importância e devem ser abordadas neste trabalho.

1.2 Aplicação

Certos elementos são facilmente excitáveis, podendo ser excitados em chamas de “baixa temperatura”.



Atom	n	Pump wavelength (nm)	Lasing wavelength (nm)	Quantum efficiency (E_{D1} / E_{D2})
Cs	6	852 nm	895 nm	95.3%
Rb	5	780 nm	795 nm	98.1%
K	4	766 nm	770 nm	99.6%
Na	3	589.0 nm	589.5 nm	99.9%
Li	2	670.96	670.98	99.997%

(b)

Figura 23. Transições eletrônicas $nS \rightarrow nP$

Fonte: https://www.spiedigitallibrary.org/ContentImages/Journals/OPEGAR/55/2/026105/FigureImages/OE_55_2_026105_f001.png

Cada comprimento de onda observável é associado a uma energia específica para realizar uma transição eletrônica. Em um dado sistema, as transições de cada elemento

obedecem a um conjunto de regras bem específico fornecido pela mecânica quântica, não podendo ser realizadas transições entre dois orbitais quaisquer. A **Figura 23** apresenta uma transição característica entre orbitais S e P e seus respectivos comprimentos de onda em metais alcalinos. Em função do nível “n”, há uma variação da energia observada para realizar a transição uma vez que ocorrem alterações nas interações entre elétron-núcleo e elétron-elétron. Como cada transição é característica dos orbitais envolvidos e consequentemente dos níveis associados a estes orbitais, ocorre que há assim uma série de comprimentos de ondas característicos para cada elemento, podendo assim distinguir-se estes feixes luminosos. Existem duas formas de se observar essas transições:

- **Absorção:** A energia proveniente de uma fonte é absorvida pela amostra (*pumpline*) nos comprimentos de onda associados aos elementos presentes nela. É detectada a redução da intensidade da luz emitida pela fonte.
- **Emissão:** A energia proveniente de uma fonte é emitida pela amostra (*lasingline*) nos comprimentos de onda específicos associados aos elementos presentes nela. É detectada a intensidade da luz emitida pela amostra.

No espectro de **Emissão** o que se observa são as linhas claras que Kirchhoff observou em seu espectroscópio ao excitar as amostras no bico de Bunsen. No espectro de **Absorção** o que se espera é observar um espectro com a presença de linhas escuras assim como Joseph Von Fraunhofer observou ao estudar a luz do sol. Os espectros de emissão e absorção são respectivamente apresentados na **Figura 24**.

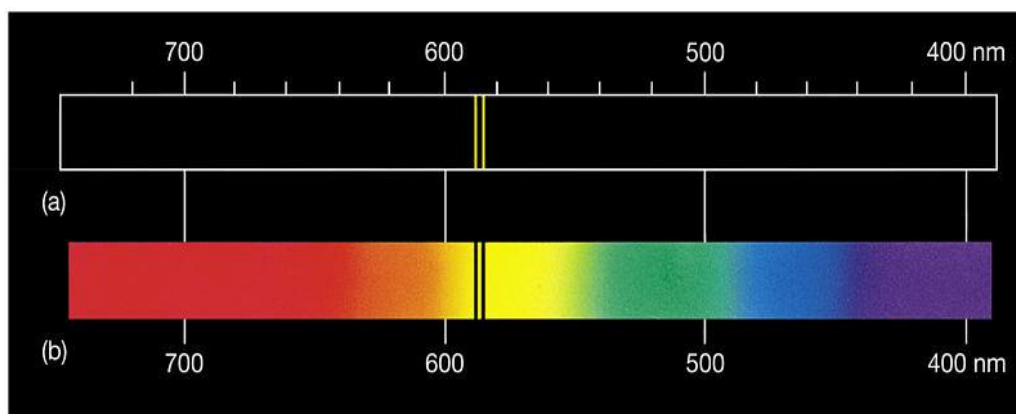


Figura 24. Espectro de Emissão (a) e Absorção (b) de sódio na faixa do visível

Fonte: http://pages.uoregon.edu/jimbrau/BrauImNew/Chap04/FG04_06.jpg

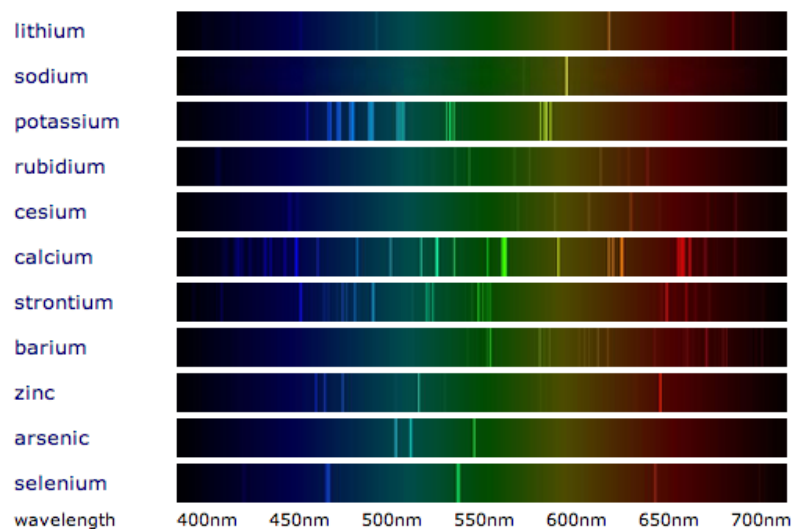


Figura 25. Espectros de emissão de elementos diversos

Fonte: <https://publiclab.org/notes/warren/10-8-2012/aus-e-tute-flame-emission-spectroscopy-exercises>

Inicialmente, equipamentos como espectroscópios eram capazes de fornecer imagens como esta vista na **Figura 25** para diversos elementos. Com a invenção dos filmes de prata, esses espectros puderam ser revelados: Nasceram assim os primeiros espectrógrafos. Uma alternativa desenvolvida na época para realizar quantificação destes espectros no que se diz a intensidade da luz emitida em cada comprimento de onda observado era utilizar nestes filmes um equipamento chamado densitômetro, capaz de varrer o filme medindo a densidade da mancha incidida e a partir disso calcular a intensidade da luz emitida no filme formando um perfil de intensidade dos comprimentos de onda, como indicado na **Figura 26**.

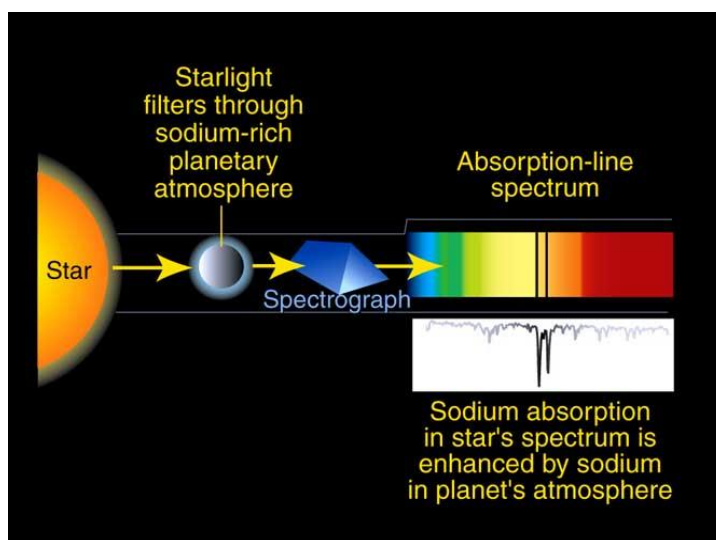


Figura 26. Esquema da obtenção de um espectro a partir da luz solar.

Fonte: <http://astro1.panet.utoledo.edu/~ljc/naabs1.jpg>

Com o advento dos detectores em dispositivos de carga acoplada, esta técnica ficou defasada e acabou sendo gradualmente substituída com a sucessiva queda dos preços do CCD, como o que gerou o espectro da **Figura 27**, uma vez que este detector era capaz de converter proporcionalmente a luz incidida sobre ele em sinal elétrico de forma superior em precisão, exatidão, sensibilidade e praticidade.

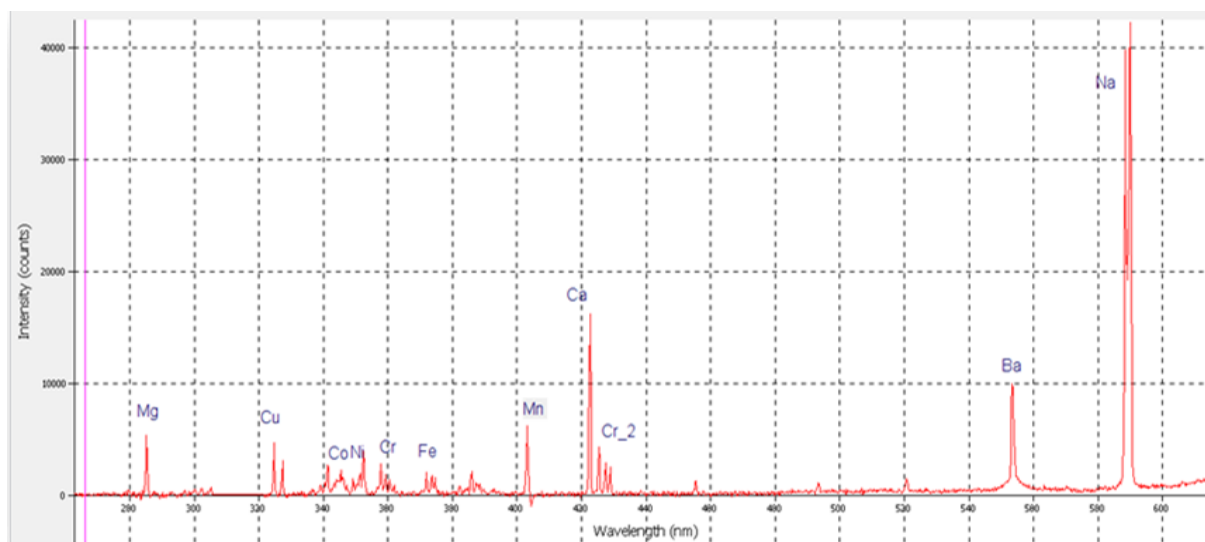


Figura 27. Exemplo de espectro de emissão de um espectrofotômetro (oceanoptics)

Fonte: <https://oceanoptics.com/elemental-analysis-of-water-samples/emission-spectra-of-multiple-elements/>

1.3 Comparações dos métodos espectrofotométricos atuais

De modo geral podemos descrever resumidamente instrumentos baseados em princípios óticos da seguinte forma:



Um fotômetro de chama tradicional pode ser representado como a **Figura 28**, consistindo de um sistema de introdução de amostra por efeito Venturi, para onde a amostra é aspirada até um nebulizador que possui chicanas para remover as maiores gotas, permitindo somente à passagem das menores para a fonte, geralmente uma chama alimentada por GLP, podendo haver variações como hidrogênio ou até mesmo acetileno, utilizando-se geralmente como comburente ar comprimido ou oxigênio. Os feixes de luz emitidos na fonte são então selecionados por difração ao passarem por um filtro sendo então direcionados a um detector,

geralmente um fotoresistor, cuja resistividade decai com o aumento da intensidade da luz podendo assim os dados obtidos serem calibrados e tratados via software.

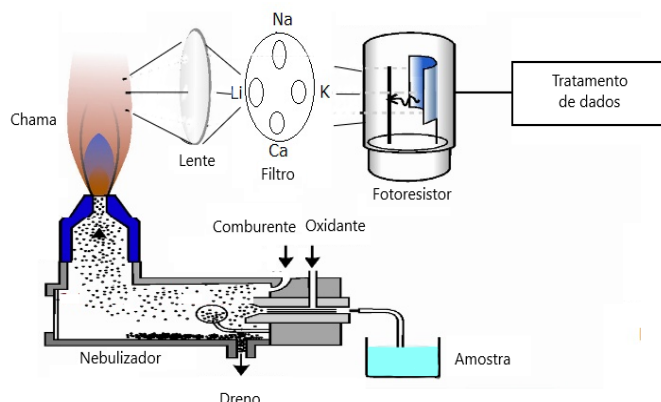


Figura 28. Ilustração dos componentes de um fotômetro de chama

Fonte: Editado pelo autor

Um equipamento de Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) geralmente é composto por um sistema de introdução de amostra constituído por bombeamento a fluxo constante via bombas peristálticas reduzindo assim os erros associados à diferença de viscosidade das amostras. É importante ressaltar que ambos os sistemas não corrigem problemas de diferenças de tensões superficiais e densidade entre amostras e padrões, acarretando em diferentes velocidades de sedimentação e diferentes tamanhos de bolha no nebulizador. A solução aspirada é então carregada até uma fonte, comumente alimentada por acetileno com oxigênio de comburente. Uma vez que essa chama possui temperatura mais elevada que a chama de GLP, conforme a **Tabela 3**, uma gama maior de elementos pode ser excitada, sendo esta uma vantagem significativa desta técnica.

Tabela 3. Propriedades de queima de misturas gasosas

Combustível	Oxidante	Vel. linear de queima (cm/s)	Temperatura Máxima (°C)
Propano	ar	82	1725
Hidrogênio	ar	320	2025
Acetileno	ar	160	2300
Hidrogênio	oxigênio	1300	2650
Propano	oxigênio	-	2900
Acetileno	oxigênio	1130	3050
Acetileno	óxido nitroso	285	2950

Fonte: http://www.ifrj.edu.br/webfm_send/545

No que refere-se a fonte, pode-se dividir as AAS em dois grandes grupos: Fontes de lâmpadas de cátodo oco (descontínuas) e fontes de lâmpadas de xenônio (contínuas). No primeiro grupo, o processo de análise se dá pela absorção dos comprimentos de onda discretos emitidos pela lâmpada pelo analito presente na chama. Por se tratarem de comprimentos de onda discretos, uma óptica simples é suficiente para filtrar as interferências (em geral emissões da chama), podendo ser utilizado um prisma associado a filtros. Uma vez que as lâmpadas são específicas para cada elemento, é exigida a troca de lâmpada para cada analito de interesse. O segundo, mais recente, consiste de uma lâmpada que emite em todo espectro, realizando análise multielementar e simultânea dos elementos de interesse da amostra. O detector mais utilizado em AAS são os CCD, que nada mais são que diodos paralelos capazes de converter a luz emitida em sinal elétrico, podendo assim em seguida se converter em dados de análise via tratamento do software. Ambas as modalidades possuem como princípio de funcionamento a emissão de um comprimento de onda conhecido, de intensidade inicial conhecida que ao atravessar a amostra é absorvido por esta e então chega ao detector, que é capaz de medir a queda da intensidade e assim correlacionar esse valor a concentração da amostra.

1.4 Apresentação do problema

As águas de rios, as águas tratadas e as águas minerais contêm como cátions principais, sódio, potássio, magnésio e cálcio. A análise de águas para esses elementos é feita, em geral, por espectrometria de emissão ou de absorção atômica, em chama de ar-acetileno, ou por emissão em plasma de argônio (ICP), utilizando equipamentos e metodologias de alto custo. Existe, além disso, uma imensa demanda de análises clínicas de Na e K. Os fotômetros de emissão em chama utilizando ar-GLP ou ar-gás natural são equipamentos de baixo custo para a determinação de Na e K, principalmente, além de Ca, e também Li, este muito menos abundantes, uma vez que a temperatura dessas chamas é suficiente para excitar os metais alcalinos e os alcalino-terrosos Ca, Sr e Ba. A evolução dos fotômetros de chama utilizando H_2 -ar e H_2 - O_2 , para permitir a determinação de outros elementos foi interrompida com o advento dos espectrômetros de absorção atômica, que também permitem realizar espectrometria de emissão. Os fotômetros de chama comerciais são destinados à determinação de Na e K a baixo custo, utilizam filtros de vidros coloridos ou compostos por filtros de

interferência para cortar comprimentos de onda menores e maiores de uma faixa centrada no comprimento de onda selecionado, sendo a resolução óptica depende da qualidade dos filtros.

Ao avaliar as diferenças entre os equipamentos mais sofisticados versus os fotômetros de chama convencionais, observa-se que há uma lacuna no mercado: faltam alternativas de análises espectrométricas de baixo custo com sensibilidade intermediária. Seja por motivos de vícios dos analistas, ou por interesse comercial dos fornecedores, a escolha é preferencialmente dada a equipamentos mais sofisticados, pela falsa impressão que eles passam de serem melhores em análises independente do contexto, o que por diversas vezes não corresponde à realidade. A simples diferença de custo é mais que justificativa para incentivar a compra de fotômetros. Equipamentos de AAS com fonte contínua chegam a ser 10 vezes mais caros que um fotômetro, no ato da compra. Os equipamentos de fonte de lâmpada de cátodo oco variam entre cinco vezes esse valor, porém, acrescentado o valor da compra das lâmpadas, o mesmo se torna mais dispendioso, além de ser mais trabalhoso de se manusear e mais caro de se manter, uma vez que o acetileno é muito mais caro que o GLP. Apesar disso, por diversas vezes os fotômetros de chama convencionais do mercado não atenderem satisfatoriamente às necessidades da análise, seja por falta de sensibilidade, confiança ou flexibilidade do método. Apresentado isto, fica evidente a necessidade do desenvolvimento de um equipamento que além de possuir um baixo custo, seja capaz de realizar análises a um nível satisfatório, justificando assim sua compra. Com o advento de espectrômetros ópticos de baixo custo, utilizando cabos de fibra óptica para receber um feixe de luz, redes de difração para separar as linhas espectrais e detectores de matrizes de fotodiodos para registrar um espectro, sob a forma de sinais elétricos e programas de computador para analisar os sinais e gerar um espectro de emissão, é possível montar um espectrômetro de emissão em chama de GLP- ar, de baixo custo, para a determinação de metais alcalinos, a um custo muito inferior ao de uso de equipamentos de absorção atômica ou de emissão em plasma. Para tal fim, desenvolve-se o acoplamento do sistema de introdução por efeito Venturi e fonte de GLP de um fotômetro de chama convencional a um espectrofotômetro com rede de difração e detector CCD.

2 OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1 Objetivo Geral

- Montar um espectrômetro de emissão de chama de GLP utilizando um fotômetro de chama tradicional, cabo de fibra óptica, um mini espectrômetro com software (SpectraWiz OS v5.1.5 © 2013) para espectrofotometria e um microcomputador portátil para a determinação de Na, K e Li a baixo custo.

2.2 Objetivos Específicos

- Utilizar parte de um fotômetro de chama Digimed DM-62 disponível: injetor de amostra, nebulizador e chama.
- Adaptar um cabo de fibra óptica ao compartimento da chama, de modo a receber as emissões dos metais Na, K e Li.
- Acoplar o cabo de fibra óptica a um mini espectrômetro Stellarnet Blue Wave disponível.
- Selecionar as condições para a utilização do Software, disponível, para a obtenção de espectros de emissão de Na, K e Li presentes em águas potáveis.
- Analisar amostras de águas para Na, K e Li, comparando os resultados obtidos com o fotômetro tradicional e com o espectrômetro montado.
- Avaliar os resultados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

Os equipamentos utilizados na realização deste trabalho são apresentados abaixo:



Figura 29. Fotômetro de chama Digimed DM-62

Fonte: <https://www.yumpu.com/pt/document/view/14734476/manual-dm-62-rev02-digimed>

Tabela 4. Especificações do fotômetro de chama Digimed DM-62

Análise Simultânea de Na, K, Li, Ca	
Range de Leitura	0-100 mg/L / 0-200 mEq/L
Escala	Auto Range
Seleção de Resolução	1 / 0,1 / 0,01
Precisão	Menor que 1% (fe)
Linearidade	Menor que 2% (fe)
Tempo de Resposta	8 segundos
Consumo de Amostra	5 mL / min
Volume por Análise	2 mL (aprox.)
Pontos de Calibração	1 ou 2
Combustível	Cilindro de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) de 13 ou 45 Kg
Oxidante	Ar isento de pó e óleo
Display	2 linhas x 16 caracteres
Dimensões LAP	340 x 475 x 335
Grau de Proteção	IP - 65 Gabinete da cor azul
Peso	8,5 Kg
Alimentação	110 / 220 Vca
Flutuação de Tensão	± 10% da tensão nominal
Sobretensão Transitória	De acordo com a categoria II da norma IEC 60864-4-443
Proteção contra choques elétricos	Classe I
Potência consumida (máx.)	35 VA
Condições Ambientais	
Utilização	Usar em ambientes abrigados
Altitude	Até 2000 m
Temperatura Ambiente	Entre 5 e 40 °C
Umidade Relativa (máx.)	80%
Grau de proteção	Ambiente com alguma condensação temporária (grau de poluição II)

Fonte: <https://www.yumpu.com/pt/document/view/14734476/manual-dm-62-rev02-digimed>

O fotômetro de chama DM-62 (**Figura 29**) possui nebulizador que aspira a amostra por efeito Venturi, com chicana para selecionar a fração fina da névoa, descartando a fração condensada. Sua chama é baseada na queima da mistura de gás GLP com ar comprimido (este tendo sua vazão regulada via manômetro) atingindo temperaturas entre 1700 a 1900°C. Originalmente, possuía 3 filtros que permitiam a leitura de K, Li e Na, além da capacidade de analisar simultaneamente os sinais destes elementos através de seu circuito eletrônico. Suas especificações são apresentadas na **Tabela 4**.



Figura 30. Espectrofotômetro StellarNet Blue Wave

Fonte: <http://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/StellarNet-BLUE-Wave-SPEC.pdf>

O espectrofotômetro StellarNet Blue Wave (Figura 30) tem rede de difração com resolução óptica de 0.2nm e trabalha na faixa de 200nm a 1150nm, além de detector CCD, tendo um *software* (SpectraWiz) para tratamento dos dados. Suas especificações são apresentadas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Especificações do espectrofotômetro StellarNet Blue Wave

Specifications		BLUE-Wave Spectrometers from \$2700	
Dynamic range:	2000:1 with 6 decades	Dimensions:	1x3x5 inch = 25x75x125mm
Optical resolution:	see model table - to 0.2nm	Weight:	14 ounces
Detector type:	CCD or PDA, 2k/3k pixels	Power consumption:	< 100 mA via USB port
Detector range:	200-1150nm (<350 extra\$)	Interface:	USB-2 or USB-2 Hub
Pixel size:	14 x 200um or 7 x 200um	Detector Integration:	1ms to 65s
Diffraction Gratings:	Holographic & Ruled	Slit size options:	14, 25, 50, 100, 200um
Grating g/mm:	300, 600, 1200, 1800, 2400	Stray light:	<.1% at 435nm; <.05% at 600nm
Spectrograph:	f/4, SymX-Czerny-Turner	Fiber optic input:	SMA905 0.22na single fiber
Order sorting filters:	Integrated & High Pass	Operating systems:	Windows
Signal to noise:	1000:1	Software included:	SpectraWiz program & apps
Digitizer:	16-bit	Also free programs for:	LabView, Excel+VBA, Delphi

Fonte: <http://www.stellarnet.us/wp-content/uploads/StellarNet-BLUE-Wave-SPEC.pdf>

O acoplamento foi realizado utilizando-se um cabo de fibra óptica que ao ser conectado a fonte do fotômetro de chama permitia o transporte da luz até o espectrofotômetro,

por onde passa por uma rede de difração, formando o espectro e então sua intensidade é determinada pelo detector do espectrofotômetro Stellarnet (CCD Array) que gera sinais elétricos formando dados que foram tratados pelos softwares SpectraWiz OS v5.1.5 © 2013 em conjunto com o Microsoft Excel (**Figura 32**). A conexão entre o fotômetro e o cabo é feita a partir de uma peça encomendada para realizar o encaixe (figura 31). A fixação desta conexão é importante uma vez que a intensidade da luminosidade é inversamente proporcional à distância da fonte. Anteriormente, o local aonde essa peça se encaixava era dedicado à análise visual do analista. A fim de se transportar a luz emitida na fonte para o detector do espectrômetro minimizando as perdas, a peça original de acrílico responsável por isolar o calor do sistema da vista do usuário mantendo a mesma visível foi substituída por um anteparo de quartzo que auxilia na fixação do adaptador.



Figura 31. Cabo de fibra óptica e peça de adaptação ao fotômetro

Fonte:Foto tirada no laboratório



Figura 32. Junção do Fotômetro de chama ao espectrofotômetro Stellarnet Blue Wave

Fonte: Foto tirada no laboratório

3.2 Amostra

Foi utilizada como referência uma amostra controle contendo $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Na, $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de K e $5\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Li. Também foram medidas as concentrações de Sódio presente em águas minerais comerciais. As soluções são listadas na **Tabela 6**:

Tabela 6. Concentrações informadas nos rótulos das soluções analisadas

Rótulo								
Metais ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	São Lourenço	Minalba	Montanha	Indaiá	Petrópolis	Nestlé	Qualitá	Controle
Na	30,2	0,9	6,9	1,0	1,5	1,9	6,9	50
K	30,5	1,0	1,8	1,0	0,6	0,6	2,6	20
Mg	11,2	9,1	1,3	9,6	0,3	0,4	5,3	-
Ca	26,5	16,1	7,6	26,8	0,6	0,9	25,4	-
Li	0,0	-	-	-	-	-	-	5
Ba	0,4	0,0	0,1	0,0	-	0,0	-	-

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

3.3 Método

Para o cálculo do limite de detecção e quantificação para tanto a técnica de fotometria quanto para a técnica de fotometria acoplada ao espectrofotômetro foi utilizada a equação abaixo, em um universo de 10 leituras da solução branco:

$$LD = DP/a$$

$$LQ = 3,3 \times LD$$

Onde;

LD = Limite de Detecção

DP = Desvio Padrão

a= Inclinação da Curva de Calibração

LQ = Limite de Quantificação

3.3.1 Parâmetros do Fotômetro de chama

As condições operacionais para determinar LD e LQ do fotômetro de chama foram:

- Resolução: 0,1
- Pontos de calibração: 1,0 e 10,0mg·L⁻¹
- Ajuste do ganho: 100% em solução aquosa

Uma vez que o equipamento permitia apenas calibrações realizadas com 2 pontos, foi realizada uma recalibração manual com o tratamento dos dados gerados via Excel ajustando os valores lidos do equipamento vs à concentração dos padrões.

Tantos os resultados das curvas de calibração como os resultados da leitura de amostras foram obtidos a partir da leitura de 5 réplicas. A obtenção dos limites de detecção e quantificação foi realizada a partir de 10 resultados da solução branco.

3.3.2 Parâmetros do Espectrofotômetro

Para a obtenção do sinal dos analitos na determinação dos LD's e LQ's foi utilizado o tempo de integração de 50ms com 100 pontos de leitura para obtenção de uma média considerada um resultado. Essas condições foram mantidas nas amostras e nas amostras controle. Nas determinações aonde Na era maior que 10mg·L⁻¹ foi utilizada uma nova calibração de 1mg·L⁻¹ a 100mg·L⁻¹ com 25ms de tempo de integração e média de 200 leituras para obtenção de um resultado e as amostras foram lidas novamente nestas condições.

Tanto os resultados das curvas de calibração como os resultados da leitura de amostras foram obtidos a partir da leitura de 5 réplicas. Assim como para a técnica de fotometria, a obtenção dos limites de detecção e quantificação foi realizada a partir de 10 resultados da solução branco.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Calibrações

A fim de se averiguar a eficiência do Espectrofotômetro de chama foram realizadas curvas de calibração deste conforme o indicado nas **Tabelas 7 e 8**, comparando os resultados obtidos pela análise de cinco réplicas entre as duas técnicas, obtendo-se assim as curvas de calibração apresentadas nas **Figuras 33 a 39**:

Tabela 7. Medições das curvas de calibração de Na, K e Li por ambas as técnicas

Método tradicional				Método proposto			
Curva analítica de Na por fotometria de chama				Curva analítica de Na por espectrometria de chama			
Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio	Desvio padrão	Desvio relativo	Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio (·10 ⁻³)	Desvio padrão (·10 ⁻²)	Desvio relativo
0,0	3,3	0,5	15	0	0,8	0,1	1,5
1,0	4,0	0,0	<0,1	1	2,5	0,5	2,0
2,0	5,0	0,0	<0,1	2	4,7	0,9	1,9
5,0	8,0	0,0	<0,1	5	11,2	2,1	1,9
10,0	13,0	0,0	<0,1	10	22,2	1,9	0,9

Curva analítica de K por fotometria de chama				Curva analítica de K por espectrometria de chama			
Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio	Desvio padrão	Desvio relativo	Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio (·10 ⁻³)	Desvio padrão (·10 ⁻²)	Desvio relativo
0,0	3,1	0,2	7,2	0,0	0,2	0,1	2,9
1,0	4,2	0,2	4,7	1,0	1,6	0,2	1,4
2,0	4,8	0,3	5,3	2,0	2,8	0,7	2,4
5,0	7,2	0,2	2,3	5,0	7,1	1,9	2,6
10,0	11,5	0,2	1,8	10,0	14,9	2,7	1,8

Curva analítica de Li por fotometria de chama				Curva analítica de Li por espectrometria de chama			
Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio	Desvio padrão	Desvio relativo	Concentração (mg·L ⁻¹)	Sinal médio (·10 ⁻³)	Desvio padrão (·10 ⁻²)	Desvio relativo
0,0	1,9	0,2	9,9	0,0	0,2	0,0	1,8
10,0	6,5	0,7	11	10,0	1,3	0,8	6,2
20,0	19,7	1,1	5,7	20,0	2,4	0,7	2,9
30,0	33,3	1,1	3,2	30,0	3,6	1,5	4,2
50,0	55,6	1,6	2,9	50,0	5,8	2,4	4,2

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

As curvas abaixo foram geradas pelos dados acima, com seu tratamento estatístico realizado via Excel:

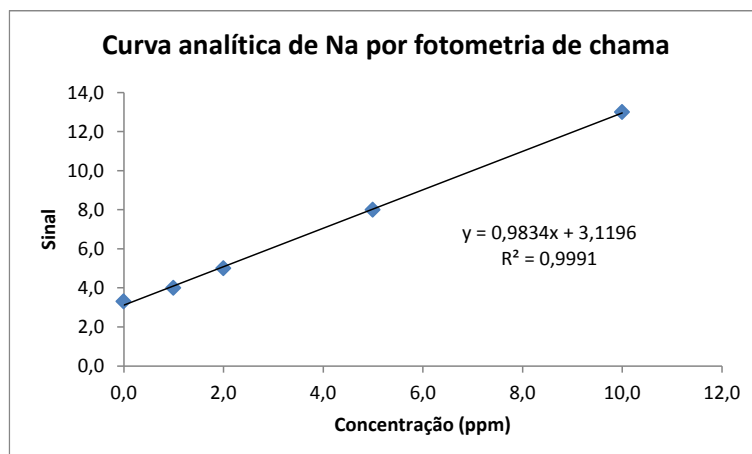


Figura 33. Curva analítica de Na por fotometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

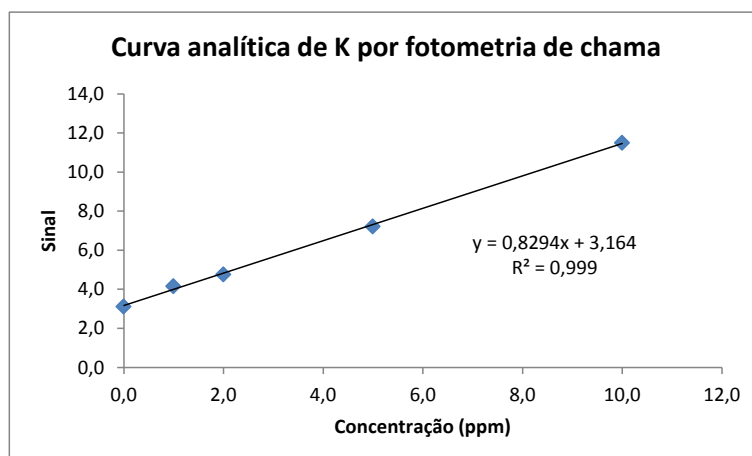


Figura 34. Curva analítica de K por fotometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

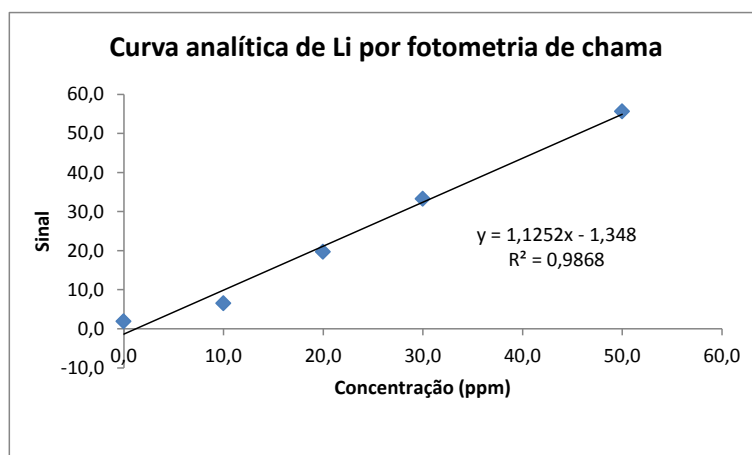


Figura 35. Curva analítica de Li por fotometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

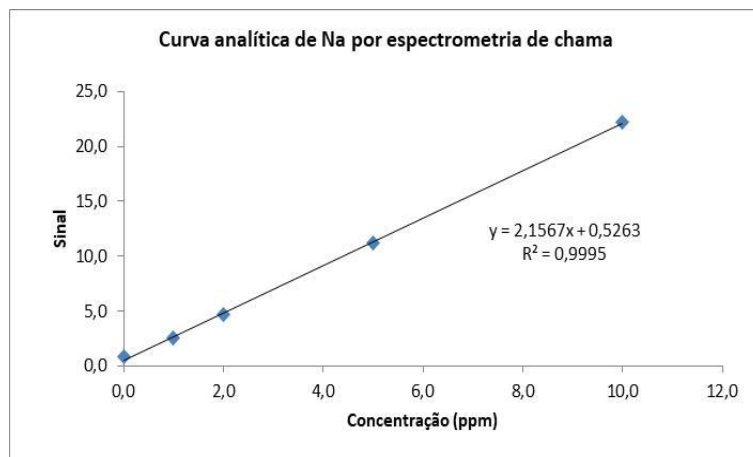


Figura 36. Curva analítica de Na por espectrometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

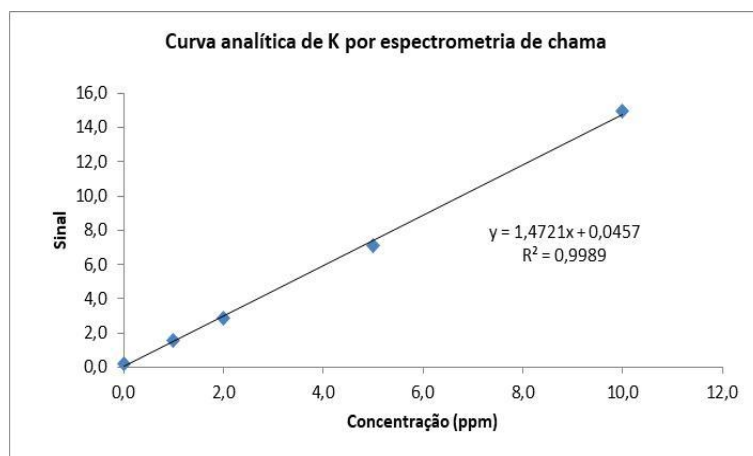


Figura 37. Curva analítica de K por espectrometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

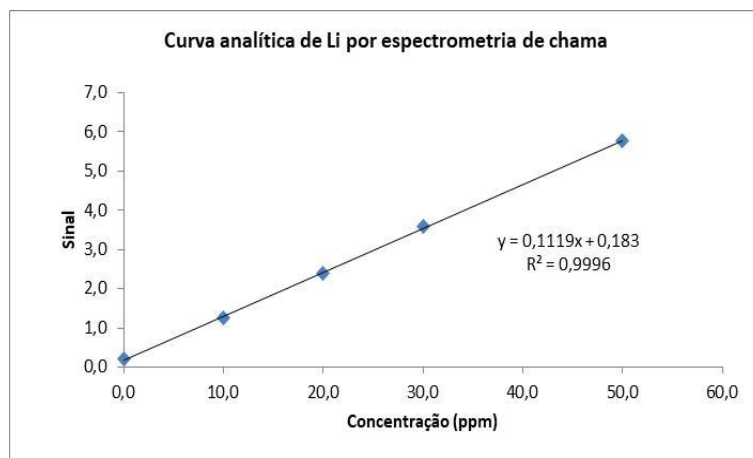


Figura 38. Curva analítica de Li por espectrometria de chama

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

Tabela 8. Curva analítica de Na espectrometria de chama ($\text{Na} > 10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Curva analítica de Na por espectrometria de chama			
Concentração	Sinal médio ($\cdot 10^2$)	Desvio padrão ($\cdot 10^{-1}$)	Desvio relativo
0	0,4	0,9	24
2	3,2	1,1	4
5	6,7	1,8	3
10	12,8	4,2	3
20	24,5	4,9	2
30	37,2	8,7	2
40	50,8	9,6	2
50	59,4	3,8	1
60	67,8	4,8	1
80	89,1	5,4	1
100	108	10	1

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

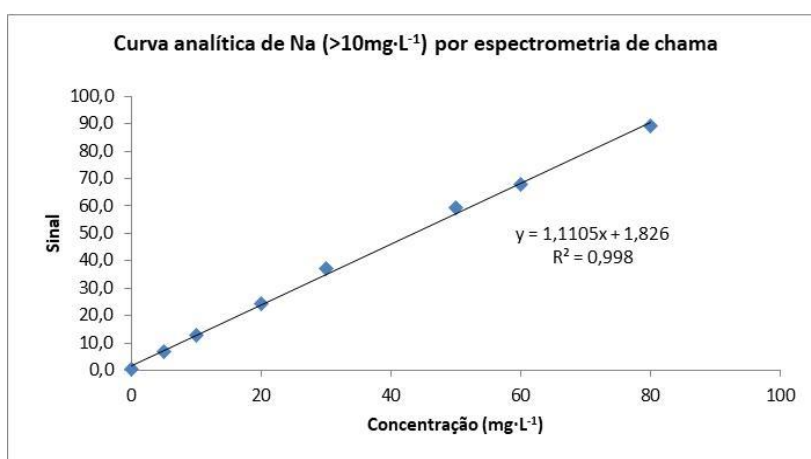


Figura 39. Curva analítica de Na por espectrometria de chama ($\text{Na} > 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

Fonte: Curva gerada via tratamento em Excel

4.2 Limites de detecção e quantificação

Nas condições das curvas acima, foram calculados os limites de detecção e quantificação apresentados abaixo:

Tabela 9. Limites de detecção e quantificação de Na, K e Li para ambas as técnicas

Método tradicional			Método proposto		
Elemento	LD's (mg·L ⁻¹)		Elemento	LQ's (mg·L ⁻¹)	
	Fotometria de chama (mg·L ⁻¹)	Espectrofotometria de chama (mg·L ⁻¹)		Fotometria de chama (mg·L ⁻¹)	Espectrofotometria de chama (mg·L ⁻¹)
Na	0,5	0,06	Na	2	0,2
K	0,3	0,04	K	0,9	0,1
Li	0,2	0,3	Li	0,5	1

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

4.3 Determinação de sódio em amostras de água

Utilizando os dados das curvas de sódio do espectrômetro de emissão em chama, foram realizadas leituras de 5 réplicas das amostras apresentadas abaixo:

Tabela 10. Resultados obtidos a partir da análise das amostras e solução controle

Amostra	Na Rótulo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na Determinado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Desvio relativo (%)
São Lourenço	30	32	1
Minalba	0,9	0,7	2
Montanha	6,9	5,3	3
Indaiá	1,0	0,7	6
Petrópolis	1,5	2,7	3
Nestlé	1,9	2,7	3
Qualitá	6,9	8,1	4

Amostra	Recuperação (%)	Na Rótulo ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na Determinado ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Desvio relativo (%)
Controle	103	50	51	0,6

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

Abaixo é ilustrado o espectro de uma amostra controle contendo, respectivamente, picos de Na, Li e K obtido a partir de print da tela do software do equipamento (SpectraWiz).

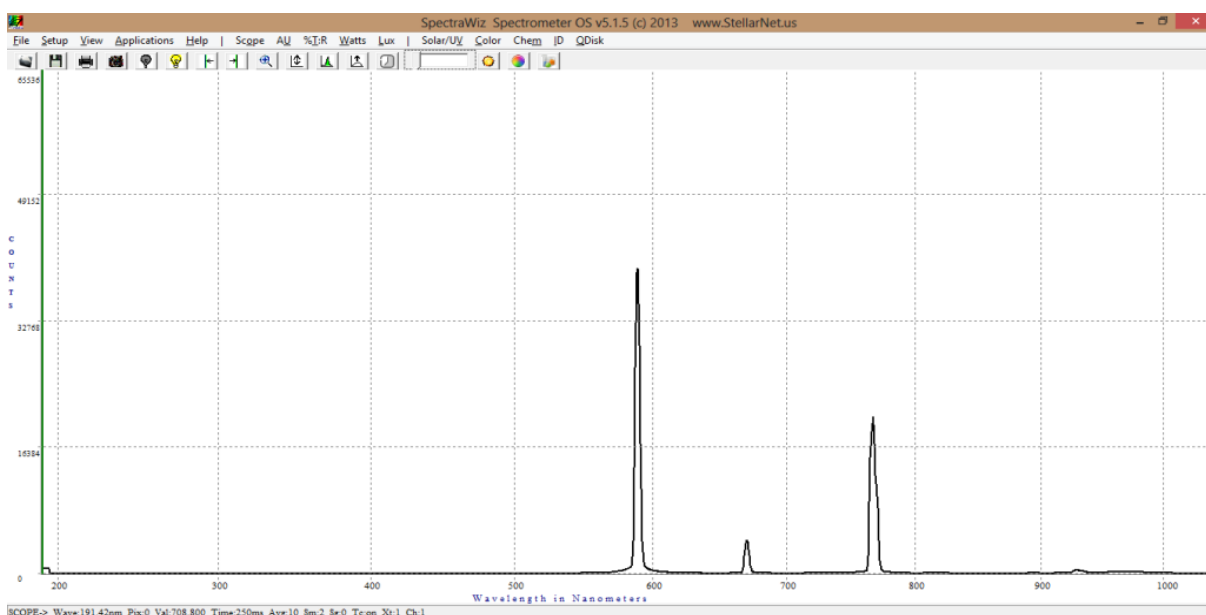


Figura 40. Espectro da leitura da amostra controle pelo Espectrômetro de chama

Fonte: foto tirada no laboratório

Os resultados médios obtidos da leitura de cinco réplicas dessa amostra controle são apresentados abaixo:

Tabela 11. Resultados obtidos a partir da leitura de uma amostra controle

	Teórico ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Real ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Na	50	51	103
K	20	21	98
Li	5,0	4,9	104

Fonte: Tabela gerada via tratamento em Excel

4.4 Discussão

Uma vez que elementos como Na, K e Li são facilmente ionizáveis, não existe necessidade de se utilizar uma fonte alimentada por acetileno, como no caso da AAS. Os cilindros de acetileno além de mais caros no ato da compra, tem consumo maior que o GLP. O uso de GLP se mostrou suficiente para realização deste trabalho.

Porém, quando há interesse em uma maior sensibilidade, a óptica de um fotômetro de chama não é suficiente para atender todas as demandas, geralmente consiste de um filtro para cada elemento que o equipamento é capaz de determinar, enquanto que o sistema de rede de difração aumentam consideravelmente a sensibilidade e resolução do espectro obtido, como foi observado.

Outro ponto que torna as análises dos fotômetros convencionais menos sensíveis se diz na questão dos detectores. Fotoresistores são os sistemas tipicamente utilizados nos fotômetros de chama, consistindo de células que possuem elevadas resistências em ambientes escuros, tendo sua resistência reduzida em função do aumento da intensidade de luz a ele incidida. Com um circuito simples é possível medir a resistência deste sistema, que é proporcional a intensidade da luz absorvida, podendo assim ser correlacionada à concentração do analito. Detectores CCD são os mais utilizados em AAS, sendo seu funcionamento é baseado em uma série de capacitores acoplados para armazenamento de imagens. Quanto maior o número de células fotoelétricas, maior o número de pixels que o CCD é capaz de armazenar, aumentando assim a sensibilidade e resolução do equipamento, como foi observado.

5 CONCLUSÕES

A fotometria em chama, método tradicional para a determinação de N, e K, principalmente, além de Li, utiliza fotômetros convencionais, sem espectrômetros de alta resolução, mas sim filtros de cor ou de interferência para selecionar faixas de comprimento de onda que incluam as principais linhas de emissão dos elementos. O acoplamento do mini espectrômetro Stellarnet Blue Wave disponível à janela de observação do compartimento da chama do fotômetro, através de um cabo de fibra óptica, mesmo em montagem simples com um adaptador e a seleção de condições adequadas do software da Stellarnet, SpectraWiz OS v5.1.5 © 2013, permitiu a obtenção de espectros de emissão em chama de GLP dos elementos em alta resolução. A seleção de parâmetros do software, tais como tempo de integração e número de leituras foi feita de modo a analisar águas minerais comerciais, principalmente visando à determinação de Na e K. Outras combinações de tempo de integração e de número de leituras podem ser selecionadas, de acordo com a faixa de concentrações de interesse. Os valores utilizados neste trabalho foram escolhidos devido ao fato de possuírem sensibilidade satisfatória simultaneamente para os 3 elementos e tempo hábil de análise considerado rápido. Uma configuração específica poderia, por exemplo, ser utilizada para analisar especificamente Li aumentando seu tempo de integração a fim de se aumentar ainda mais a sensibilidade, ou, reduzir-se este tempo para Na a fim de se aumentar a velocidade da análise, por exemplo. Ficou claro o potencial analítico da técnica desenvolvida no laboratório, uma vez que os LD para Na, K foram em torno de 9 vezes mais baixos, enquanto que os LQ para estes mesmos elementos foram respectivamente em torno de 10 e 9 vezes mais baixos. Para Li, o LD e LQ foram respectivamente 1,5 e 2 vezes mais altos, mas ainda assim, a concentração de 1mg·L⁻¹ como LQ é aceitável dada à facilidade de manuseio e tratamento de dados do equipamento desenvolvido, quando comparado ao fotômetro de chama. A análise dos resultados comprova que o equipamento desenvolvido no Laboratório de Análise Ambiental e Mineral (LAM) tem capacidade analítica de alta precisão, além de baixo custo e fácil manuseio podendo ser amplamente utilizado em amostras minerais em meio aquoso. O sistema pode ser aperfeiçoado, em primeiro lugar com um melhor acoplamento do cabo de fibra óptica, com peça de precisão e, também, com a montagem de um espectrômetro de emissão em chama utilizando uma chama com menor volume e injetor – atomizador moderno, disponível no mercado.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Skoog, Douglas A. Princípios de Análise Instrumental. Quinta edição. Porto Alegre: Bookmann, 2002
2. <http://www.infoescola.com/fisica/espectroscopia/> acessado em 14.03.17
3. <http://astro.if.ufrgs.br/rad/espec/espec.htm> acessado em 03.01.17
4. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAl2oAF/teste-chama-transicao-cores> acessado em 04.01.17
5. <http://www.dec.ufcg.edu.br/biografias/PierrBou.html> acessado em 04.01.17
6. N.F. Ramsey. History of M.R. Bulletin of Magnetic Resonance 7, 94 (1985)
7. D. Williams (ed.) Methods of experimental physics. Vol. 13A (Academic Press 1976)
8. J.A. Bennett. History of Spectroscopy, Annals of Science 49 (3) 284 (1992)
9. Herzberg. Molecular Spectroscopy. Annal Rev. Phys. Chem. 36, 1 - 30 (1985)
10. Merzbacher. Early history of quantum tunneling; Physics Today 55 (8) 44 (2002) 59
11. <https://en.wikipedia.org/wiki/Spectrograph> acessado em 20.02.17
12. http://www.ufrgs.br/leo/site_espec/conceito.html acessado em 12.03.17
13. <http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Historia.pdf> acessado em 20.02.17
14. <http://www.ifsc.usp.br/~donoso/espectroscopia/Historia.pdf> acessado em 12.03.17
15. Ramsey. Early magnetic resonance experiments. Phys. Today 46 (10) 40 (1993)
16. http://lqes.iqm.unicamp.br/images/vivencia_lqes_meprotec_espec_fourier.pdf acessado em 03.01.17
17. <http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAl2oAF/teste-chama-transicao-cores> acessado em 03.01.17
18. https://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod03/m_s02.html acessado em 03.01.17